

## 明細書 液供給方法および装置

### 技術分野

本発明は、溶液の調製に用いられる液供給方法および装置に関し、詳しくは電解質水溶液などの被供給液を超純水などの主流体に供給して、電子材料用洗浄水などとして使用可能な溶液を調製するのに用いられる液供給方法および装置に関する。

### 背景技術

半導体デバイスや液晶パネルなどの電子材料の製造においては、超純水を使用して基板を洗浄する際や、ダイシングマシンによりウェハーを切断する際に、超純水の比抵抗が高いために静電気が発生し絶縁破壊が生じたり、微粒子の吸着が生じたりすることで、基板の歩留まりに著しく悪影響を及ぼすことがある。

そこで、これを解消するために、超純水に電解質、例えば二酸化炭素、アンモニアを溶解させて超純水の比抵抗を低下させる方法が知られている。

シリコンウェハーの洗浄、ダイシングの工程では、超純水の流量変動が激しいため比抵抗値が変動しやすい。

比抵抗値の変動を抑える方策としては、米国特許 6, 5 1 8, 7 2 1 に記載された技術が挙げられる。ここに記載された方法では、超純水を流量が異なるように 2 つに分流し、小流量の流れに電解質を溶解させ、得られた電解質水溶液を大流量の流れに合流させる。

これによって、超純水原水に流量変動が生じた場合でも比抵抗値の変動を抑えることができる。

しかしながら、この方法では、電解質水溶液と超純水との混合率が小さいため、超純水原水の流量が大きく変動した場合には、比抵抗値を一定に維持するのが難しかった。

また、半導体デバイスや液晶パネルなどの電子材料の製造においては、工程中で種々の除去すべき物質（パーティクル、有機汚染物、金属汚染物など）が発生

するため、これを洗浄により除去することが必要である。

半導体基板、液晶用ガラス基板などの電子材料に付着した有機汚染物、金属汚染物を洗浄する方法としては、過酸化水素水と、酸化力を有する薬液を混合した洗浄水を用いて洗浄する方法、いわゆるRCA洗浄がある。

しかしながら、この洗浄方法では、薬液、超純水、廃液処理などに膨大な費用を要し、また環境に対する負荷も大きいという不都合がある。

近年、超純水にわずかに薬品やガス成分を添加した水は、ウェハー表面上の不純物を除去する作用をもち、従来の高濃度の薬品溶液と同等の洗浄効果を発揮していることが判明した。

上記薬品やガス成分を添加した水を洗浄水として用いた技術としては、酸またはアルカリを含む薬液を超純水に添加し、この薬液含有超純水の電気伝導率に基づいて薬液の供給量を制御する薬液供給装置を有する電子材料洗浄水の調製装置がある（特開2000-208471号公報参照）。

上記従来方法は、精密な濃度制御に優れるが、実際の使用において超純水に流量変動が生じた場合に濃度のハンチングを起こすおそれがある。また装置が複雑になり、コストも増大してしまう。

さらに、前記薬液供給装置を、金属イオンを極度に嫌う用途（例えば半導体製造）に適用する場合には、薬液供給装置の接液部材料を合成樹脂にする必要がある。

接液部に合成樹脂を用いて微小流量計や微小流量調節弁を製作することは難しいため、高濃度の薬液原液をそのまま超純水に添加することはできない。そのため、原液を希釈した低濃度の薬液を用いる必要があるが、低濃度の薬液を用いると、薬液の濃度調整の工程が必要となるため、薬液濃度の変動が起きやすくなる。

本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、微量の薬液などを超純水などに供給して洗浄水などとして使用可能な溶液を調製するにあたって、被供給液の供給量を精度よく定めることができる供給方法および装置を提供することを目的とする。

## 発明の開示

本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、中空糸状の管状体などの細径の被供給液用流通管を用いることによって、微量の被供給液の供給量を容易に、かつ正確に定めることができることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

本発明は、主流体用流通管に流通する主流体に、被供給液を供給し溶液を調製する液供給方法であって、被供給液を送出する供給部と、該供給部からの被供給液を前記主流体用流通管に向けて流す被供給液用流通管とを備え、該被供給液用流通管の内径が0.01～1mmとされた液供給装置を用い、被供給液を、前記供給部から前記被供給液用流通管を通して前記主流体用流通管に供給するに際して、供給部における被供給液の圧力 $P_1$ と、主流体用流通管における主流体の圧力 $P_2$ が次の式を満たすようにする液供給方法を提供する。

$$P_1 - P_2 > 0$$

本発明では、主流体用流通管に流通する主流体に、被供給液を供給し溶液を調製する液供給装置であって、被供給液を送出する供給部と、該供給部からの被供給液を前記主流体用流通管に向けて流す被供給液用流通管とを備え、該被供給液用流通管の内径が0.01～1mmとされ、被供給液を、前記供給部から前記被供給液用流通管を通して前記主流体用流通管に供給するに際して、供給部における被供給液の圧力 $P_1$ を、主流体用流通管における主流体の圧力 $P_2$ に対し次の式を満たすように設定可能である液供給装置を提供する。

$$P_1 - P_2 > 0$$

本発明では、細径の被供給液用流通管を用い、被供給液を、供給部から被供給液用流通管を通して主流体用流通管に供給するに際して、供給部における被供給液の圧力 $P_1$ と、主流体用流通管における主流体の圧力 $P_2$ が、 $P_1 - P_2 > 0$ を満たすようにする。

これによって、被供給液用流通管の上流側と下流側との差圧を利用して、被供給液の供給量を設定することができる。

このため、微量の被供給液の供給量を容易に、かつ正確に定めることができる。

従って、高濃度の被供給液を用い、供給量が微量である場合でも、溶液の濃度変動を防ぐことができる。

### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の液供給方法に利用されるハーゲン-ポアズイユ（Hagen-Poiseuille）の法則の説明図である。

図2は、本発明の液供給装置の一例を示す概略構成図である。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明の液供給方法は、主流体用流通管に流通する主流体に被供給液を供給する方法であって、被供給液を送出する供給部と主流体用流通管との間に被供給液用流通管を備えた液供給装置を用い、被供給液用流通管の上流側と下流側との差圧を利用して、被供給液の供給量を設定する方法である。

被供給液用流通管は、中空糸状に形成されていることが好ましい。中空糸状とは、内部が空洞になった繊維状の管状構造をいう。

中空糸状の流通管を用いることによって、液供給装置の設計が容易になる。すなわち、中空糸状の流通管の内径、長さ、本数を選択することによって、被供給液の供給量を適切な値に設定するのが容易になる。

被供給液用流通管の内径は、 $0.01 \sim 1 \text{ mm}$  ( $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ )、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \text{ mm}$  ( $50 \sim 500 \mu\text{m}$ ) とされる。

この内径が上記範囲未満であると、流通抵抗が大きくなり被供給液の流量設定が容易でなくなる。内径が上記範囲を越えると、被供給液の流量設定の精度が低下する。

中空糸状の被供給液用流通管には、分離膜、例えば微多孔膜、均質膜、不均質膜、複合膜、サンドイッチ膜などが使用できる。サンドイッチ膜としては、例えばポリプロピレン樹脂等からなる2つの微多孔膜層の間にポリウレタン樹脂等等からなる中間膜を挟んだ構造を有するものを挙げることができる。

また、衣料用や産業用に使用される中空糸状繊維も利用できる。

被供給液用流通管の材料は、電子材料用洗浄水の調製に用いる場合、金属以外が好ましい。この材料としては、電解質水溶液に対する耐久性に優れたものが好ましい。例えば、ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシフッ素

樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン等の各種フッ素樹脂；ポリブテン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ（４－メチルペンテンー１）系樹脂等の各種ポリオレフィン樹脂などの素材が好適に挙げられる。なかでもポリ（４－メチルペンテンー１）系樹脂が特に好ましい。

なお、超純水などの主流体が流通する主流体用流通管は、通常、内径が１インチ（約２５．４mm）以下である。

本発明の液供給方法は、管路内の層流の圧力損失に関するハーゲン－ポアズイユ（Hagen-Poiseuille）の法則を利用した方法である。

以下、ハーゲン－ポアズイユの法則について説明する。

図１に示すように、円形管路を流通する流体の損失水頭 $H$ （圧力損失）は、層流の場合には式（１）で表すことができ、円形管路の長さは式（１）を変形して得られた式（４）に表される。

数１

$$H = \frac{32 \cdot \mu}{\gamma} \cdot \frac{L}{D^2} \cdot V \quad \dots(1)$$

Hagen-Poiseuille の式

$$\gamma \cdot H = \Delta P \quad \dots(2)$$

$$V = \frac{Q}{\pi \cdot D^2 / 4} \quad \dots(3)$$

$$\Delta P = 32 \cdot \mu \cdot \frac{L}{D^2} \cdot V = \frac{32 \times 4}{\pi} \cdot \mu \cdot Q \cdot \frac{L}{D^4} \quad \dots(4)$$

$$L = \frac{\pi}{128} \cdot \frac{D^4}{\mu \cdot Q} \cdot \Delta P \quad \dots(5)$$

式中の記号の意味と単位を表 1 に示す。

表 1

記号	意味	単位
L	円形管路の長さ	m
D	円形管路の内径	m
$\Delta P$	円形管路前後の差圧	Pa
V	円形管路内の流体の流速	m/s
Q	円形管路内の流体の流量	m <sup>3</sup> /s
$\mu$	流体の粘性係数	Pa·s
$\gamma$	係数	Pa/m

流体の流量、粘度、円形管路の直径、円形管路両端における差圧が既知である場合には、円形管路の長さ L を上記式 (5) から算出することができる。

このため、式 (5) に基づいて、所望の液体（被供給液）流量を得るために必要な円形管路（被供給液用流通管）の長さ、内径、本数を求めることができる。

実際の中空糸状の管路は、断面が厳密な円形でなかったり、管路断面積が一定でない場合がある。そのため、式 (4) から算出した長さの中空糸状管状体を作成し、試験により流量係数を求め、必要な長さを正確に計算し調整することが好ましい。例えば、式 (4) では、管路の長さは管路の直径の 4 乗に比例するため、管路の直径が 10% 異なると、管路の長さは 46.4% 異なる。

被供給液を、前記供給部から前記被供給液用流通管を通して前記主流体用流通管に供給するに際しては、供給部における被供給液の圧力  $P_1$  と、主流体用流通管における主流体の圧力  $P_2$  が次の式を満たすようにする必要がある。

$$P_1 - P_2 > 0$$

ポンプ等を用いて、この式を満たすように圧力  $P_1$  を設定することによって、被供給液を、差圧により主流体用流通管内の主流体に供給することができる。

圧力  $P_1$  は、 $P_1/P_2$  が 1.01~10、好ましくは 1.05~10、さらに好ましくは 1.1~5 となるように設定するのが好適である。

被供給液の流量は、被供給液用流通管の上流側と下流側の差圧  $\Delta P$  ( $= P_1 -$

P 2) にほぼ比例する値となる。

圧力 P 1、P 2 を上記範囲に設定することによって、主流体（超純水等）の流量や圧力が変化した場合でも、フィードバック制御などの複雑な制御を行うことなく、必要かつ十分な量の被供給液を供給することができる。

例えば、超純水（主流体）にアンモニア水（被供給液）を供給し、得られたアンモニア含有超純水（アンモニア溶液）を洗浄水として使用する場合には、洗浄水の pH が適切な値であれば十分な洗浄効果が得られる。

アンモニアは弱アルカリであるため、アンモニア溶液の pH は、アンモニア水（被供給液）の供給量が多少変動した場合でも、変動しにくい。

このため、供給部における被供給液の圧力 P 1 を適切に設定すれば、フィードバック制御を行うことなく、被供給液の供給量を精度よく定め、十分な洗浄効果が得られる量の被供給液を供給することができる。

主流体としては超純水を例示でき、被供給液としては電解質水溶液を例示できる。電解質としては、酸またはアルカリが使用できる。酸としては、塩酸、硫酸、フッ化水素、硝酸、炭酸（二酸化炭素）が挙げられる。アルカリとしては、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが挙げられる。

被供給液（電解質水溶液）が供給された主流体（超純水）の電解質濃度は、低すぎれば洗浄効果が低下し、高すぎれば電子材料を劣化させるおそれがあるため、0.00001～0.1 質量%、好ましくは 0.0001～0.01 質量% が好適である。

被供給液の流量 X と、主流体の流量 Y との比  $X/Y$  は、低すぎれば洗浄効果が低下し、高すぎれば電子材料を劣化させるおそれがあるため、 $1/100000$ ～ $1/1000$ 、好ましくは  $1/1000000$ ～ $1/1000$ 、さら好ましくは  $1/500000$ ～ $1/2500$  が好適である。

被供給液の供給量は、 $0.001 \sim 10 \text{ cm}^3/\text{分}$  とする場合には、本発明の液供給方法が特に有効である。これは、被供給液の流量を安定的にこの範囲に設定することができる流量調整弁を作製するのは困難であるためである。

以下に本発明を実施例および比較例によってさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定され制約されるものではない。

## 実施例 1

25℃での比抵抗が18.2 MΩ・cmである超純水を主流体として用い、主流体用流通管に流通させた。その流量は1分ごとに段階的に変動させた。供給水圧は0.20 MPa・G (= 2 kgf/cm<sup>2</sup>・G) とした。

電解質水溶液としては、29%アンモニア水溶液を使用した。

以下、超純水に29wt%アンモニア水溶液を添加して、6mg/リットルのアンモニア水溶液を調製するための被供給液用流通管（円形管路）を設計する。

29wt%アンモニア水溶液の物性は次の通りである。 $\gamma$ （比重）= 0.900、 $\mu$ （粘度）=  $1.0 \times 10^{-3}$  Pa・s（1.0 cP）。

超純水流量が1リットル/min（1kg/min）である場合、29wt%アンモニア水溶液の流量Qは、 $1 \times 10^3 \times 6 \times 10^{-6} \div 0.29 = 0.0207$  g/min =  $0.0207 \div 0.900 = 0.0230$  cm<sup>3</sup>/minである。

次に、被供給液用流通管の上流側と下流側との差圧  $\Delta P = 0.05$  MPa、被供給液用流通管内径D = 0.100 mmとした場合の長さLを求める。

前記の式（5）より下記式（6）が導き出される。

数2

$$L = \frac{\pi}{128} \cdot \frac{D^4}{\mu \cdot Q} \cdot \Delta P \quad \dots (6)$$

上記式（6）から表2の実用単位が使用できるように変形すると、式（7）が導き出される。式（6）、（7）中の記号、単位を表2に示す。

数3

$$L = 1,473,000 \cdot \frac{D^4}{\mu \cdot Q} \Delta P \quad \dots (7)$$



表 2

記号	意味	絶対単位系 式 (6)	実用単位 式 (7)
L	円形管路の長さ	m	mm
D	円形管路の内径	m	mm
$\Delta P$	円形管路前後の差圧	Pa	MPa
Q	円形管路内の流体の流量	m <sup>3</sup> /s	cm <sup>3</sup> /min
$\mu$	流体の粘性係数	Pa · s	cP

ここで、 $D=0.1$ 、 $\Delta P=0.05$ 、 $\mu=1.0$ 、 $Q=0.0230$ を代入すると、 $L=1,473,000 \times 0.100^4 \times 0.05 \div 1.0 \div 0.0230 = 320 \text{ mm}$ となり、円形管路の長さ (L) を  $320 \text{ mm}$  とすればよいことがわかる。

被供給液用流通管を流れる流量の計算値と実測値を比較するために、直径  $0.1 \text{ mm}$ 、長さ  $300 \text{ mm}$  のポリ 4-メチルペンテン 1 製の中空糸状管状体 4 本を並列に並べて、純水を流したときの流量を測定した。

差圧 ( $\Delta P$ ) を  $0.05 \sim 0.15 \text{ MPa}$  の範囲で変化させて試験を行った。計算値と実測値の流量誤差は  $17 \sim 27 \%$  であった。この結果から、誤差の原因を全て中空糸状管状体の直径の誤差に起因すると仮定しても、直径の誤差は  $6 \%$  に過ぎないことがわかる。

この結果から判断すると、中空糸状管状体は液供給装置に十分に使用できることがわかる。

内径  $0.1 \text{ mm}$ 、長さ  $300 \text{ mm}$  のポリ 4-メチルペンテン 1 製の中空糸状管状体 2 本を用いた液供給装置を作製した。

この液供給装置を用いて、超純水に微量の  $29 \text{ wt} \%$  アンモニア水を添加し、 $\text{pH} 10$  の超純水を調製することを試みた。

超純水流量は、水圧  $0.2 \text{ MPa} \cdot \text{G}$  で、 $0.5 \sim 9$  リットル/分の間で段階的に  $0.5$  リットル/分ずつ増減させた。その流量は 1 分ごとに段階的に変動させた。供給部においてアンモニア水を  $0.25 \text{ MPa} \cdot \text{G}$  で加圧したところ、アンモニア水の圧力と超純水の圧力との差圧によりアンモニア水が超純水に添加さ

れた。

表 3 に示すように、得られたアンモニア添加超純水の pH を測定したところ、超純水流量によらず、安定した pH のアンモニア水溶液が得られた。

表 3

超純水流量 (リットル/分)	pH
0.5	10.3
1.5	10.1
3.0	10.0
4.5	9.9
6.0	9.8
7.5	9.8
9.0	9.8

#### 比較例 1

中空系状管状体からなる被供給液用流通管に代えて、汎用のチューブを用いた液供給装置を作製した。

以下、実施例で調製した 6 mg / リットルのアンモニア水溶液の 100 倍に相当する 600 mg / リットルのアンモニア水溶液を調製するための液供給装置を設計する。

29 wt % アンモニア水溶液の物性は次の通りである。

$\gamma$  (比重) = 0.900、 $\mu$  (粘度) =  $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (1.0 cP)

超純水流量が 1 リットル / min (= 1 kg / min) である場合、29 wt % アンモニア水溶液の流量  $Q = 1 \times 10^3 \times 600 \times 10^{-6} \div 0.29 = 2.07 \text{ g} / \text{min} = 2.07 \div 0.900 = 2.30 \text{ cm}^3 / \text{min}$

次に、チューブ前後の差圧  $\Delta P = 0.01 \text{ MPa}$ 、チューブ内径  $D = 5 \text{ mm}$  とした場合の長さ  $L$  を求める。前述の (1) 式より下記式 (8) が導かれる。

数 4

$$L = \frac{\pi}{128} \cdot \frac{D^4}{\mu \cdot Q} \cdot \Delta P \cdots (8)$$

上記式(8)を実用単位が使用できるように変形すると、式(9)が導かれる。

数5

$$L = 1,473,000 \cdot \frac{D^4}{\mu \cdot Q} \cdot \Delta P \cdots (9)$$

次いで、 $\Delta P = 0.01 \text{ MPa}$ 、チューブ内径  $D = 5 \text{ mm}$ 、 $Q = 2.30 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、 $\mu = 1.0 \text{ cP}$ を代入して、汎用のチューブを用いた場合の必要長(L)を求めると、 $L = 1,473,000 \times 5^4 \times 0.01 \div 1.0 \div 2.3 = 4 \times 10^6 \text{ mm} = 4000 \text{ m}$ となる。この長さのチューブを備えた液供給装置を実用可能な大きさとなるように設計するのは事実上不可能である。

また、実施例1の場合と同じアンモニア濃度の溶液(6mg/リットル)を調製するためには、上記と同様の計算の結果、チューブ長さを400kmとすることが必要となることがわかった。この場合も実用上不可能である。

上記装置では、チューブ前後の差圧を0.01MPaの1/100倍にすればチューブ長さは40mでよいことになるが、このような小さな差圧では十分なアンモニア水供給量を得ることができない。また、超純水の圧力変動が生じた場合、アンモニア水溶液中へ超純水が逆流するおそれがある。

#### 実施例2

主流体として、25℃での比抵抗が $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ である超純水を用いた。

図2に示すように、中空糸状管状体からなる被供給液用流通管を用いた液供給装置を作製した。

ここに示す液供給装置1は、被供給液を送出する供給部3と、供給部3からの

被供給液を主流体用流通管 2 に向けて流す被供給液用流通管 4 とを備えている。

被供給液用流通管 4 は、内径 0.1 mm、長さ 300 mm のポリ 4-メチルペンテン 1 製の中空糸状管状体である。この液供給装置 1 では、2 本の被供給液用流通管 4 を使用した。

液供給装置 1 を用いて、超純水に 29 wt % アンモニア水を添加し、pH 9.3 ~ 10 の超純水を調製することを試みた。

超純水流量は、水圧 0.2 ~ 0.3 MPa・G で 12 ~ 24 リットル/分の範囲で (12, 18, および 24 リットル/分) 変化させた。

超純水の流量が 12 リットル/分である場合には、アンモニア水は、供給部 3 において超純水の水圧 (0.27 MPa) より 0.1 MPa 高い圧力で加圧した。超純水の流量が 18 または 24 リットル/分である場合は、差圧を調整しなかったが、アンモニア水の圧力と超純水の水圧との差圧によりアンモニアが添加された。

得られたアンモニア水添加超純水の比抵抗値と pH をそれぞれ比抵抗計、pH 計で測定した。測定の際には、同じ条件で得たアンモニア水含有超純水を 1 リットルずつ 3 回採取し、これを測定対象とした。結果を表 4 に示す。この表より、超純水流量によらず、安定した比抵抗値、pH のアンモニア水溶液が再現性よく得られた。

表 4

超純水流量 (リットル/分)	測定回数	超純水圧力 (MPa)	アンモニア水 圧力 (MPa)	pH (-)	比抵抗値 (MΩ・cm)
12	1 回目	0.269	0.369	9.77	0.12
	2 回目	0.269	0.368	9.73	0.13
	3 回目	0.27	0.368	9.74	0.13
18	1 回目	0.234	0.368	9.77	0.13
	2 回目	0.234	0.368	9.72	0.12
	3 回目	0.234	0.368	9.72	0.12
24	1 回目	0.189	0.368	9.73	0.12
	2 回目	0.189	0.368	9.73	0.12
	3 回目	0.189	0.368	9.73	0.12

## 実施例 3

実施例 2 と同様に、直径 0.1 mm、長さ 300 mm のポリ 4-メチルペンテン 1 製の中空糸状管状体からなる被供給液用流通管 4 を用いて液供給装置を作製した。この液供給装置 1 では 4 本の被供給液用流通管 4 を使用した。

液供給装置 1 を用いて、超純水に 29 wt % アンモニア水を添加し、pH 9.3 ~ 10 の超純水を調製することを試みた。

超純水流量は、水圧 0.2 ~ 0.3 MPa・G で 12 ~ 24 リットル/分の範囲で (12, 18, および 24 リットル/分) 変化させた。超純水の流量が 12 リットル/分である場合には、アンモニア水は、供給部 3 において超純水の水圧 (0.27 MPa) より約 0.1 MPa 高い圧力で加圧した。超純水の流量が 18 または 24 リットル/分である場合は、差圧を調整しなかったが、アンモニア水の圧力と超純水の水圧との差圧によりアンモニアが添加された。

得られたアンモニア水添加超純水の比抵抗値、アンモニア濃度をそれぞれ比抵抗計、pH 計で測定した。測定の際には、同じ条件で得たアンモニア水含有超純水を 1 リットルずつ 3 回採取し、これを測定対象とした。結果を表 5 に示す。この表より、超純水流量によらず、安定した比抵抗値、pH のアンモニア水溶液が再現性よく得られた。

表 5

超純水流量 (リットル/分)	測定回数	超純水圧力 (MPa)	アンモニア水 圧力 (MPa)	pH (-)	比抵抗値 (MΩ・cm)
12	1 回目	0.275	0.375	9.88	0.07
	2 回目	0.275	0.375	9.88	0.07
	3 回目	0.275	0.375	9.89	0.07
18	1 回目	0.238	0.375	9.88	0.07
	2 回目	0.238	0.375	9.88	0.07
	3 回目	0.238	0.375	9.88	0.07
24	1 回目	0.192	0.375	9.90	0.07
	2 回目	0.192	0.375	9.90	0.07
	3 回目	0.192	0.375	9.92	0.07

産業上の利用可能性

以上の如く、本発明では、細径の被供給液用流通管を用い、被供給液を、供給部から被供給液用流通管を通して主流体用流通管に供給するに際して、供給部における被供給液の圧力  $P_1$  と、主流体用流通管における主流体の圧力  $P_2$  が、 $P_1 - P_2 > 0$  を満たすようにする。これによって、被供給液用流通管の上流側と下流側との差圧を利用して、被供給液の供給量を設定することができる。

このため、微量の被供給液の供給量を容易に、かつ正確に定めることができる。

従って、高濃度の被供給液を用い、供給量が微量である場合でも、溶液の濃度変動を防ぐことができる。

## 請求の範囲

1. 主流体用流通管に流通する主流体に、被供給液を供給し溶液を調製する液供給方法であって、

被供給液を送出する供給部と、該供給部からの被供給液を前記主流体用流通管に向けて流す被供給液用流通管とを備え、該被供給液用流通管の内径が0.01～1mmとされた液供給装置を用い、

被供給液を、前記供給部から前記被供給液用流通管を通して前記主流体用流通管に供給するに際して、供給部における被供給液の圧力 $P_1$ と、主流体用流通管における主流体の圧力 $P_2$ が次の式を満たすようにすることを特徴とする液供給方法。

$$P_1 - P_2 > 0$$

2. 被供給液用流通管は、中空糸状に形成されている請求項1に記載の液供給方法。

3. 主流体が超純水であり、被供給液が電解質水溶液である請求項1に記載の液供給方法。

4.  $P_1 / P_2 = 1.01 \sim 10$ である請求項3に記載の液供給方法。

5. 被供給液が供給された主流体の電解質濃度が0.00001～0.1質量%であることを特徴とする請求項3に記載の液供給方法。

6. 被供給液の供給量が0.001～10cm<sup>3</sup>/分である請求項3に記載の液供給方法。

7. 被供給液の流量 $X$ と、主流体の流量 $Y$ との比 $X/Y = 1/1000000 \sim 1/1000$ である請求項2～6のうちいずれか1項に記載の液供給方法。

8. 主流体用流通管に流通する主流体に、被供給液を供給し溶液を調製する液供給装置であって、

被供給液を送出する供給部と、該供給部からの被供給液を前記主流体用流通管に向けて流す被供給液用流通管とを備え、該被供給液用流通管の内径が0.01～1mmとされ、

被供給液を、前記供給部から前記被供給液用流通管を通して前記主流体用流通

管に供給するに際して、供給部における被供給液の圧力  $P_1$  を、主流体用流通管における主流体の圧力  $P_2$  に対し次の式を満たすように設定可能であることを特徴とする液供給装置。

$$P_1 - P_2 > 0$$

9. 被供給液用流通管は、中空糸状に形成されている請求項 8 に記載の液供給装置。



1/1

図 1

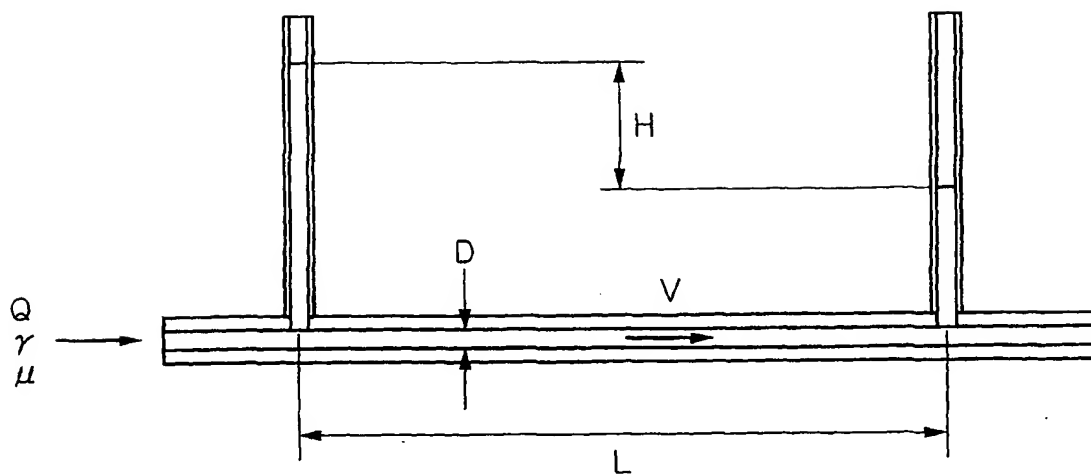
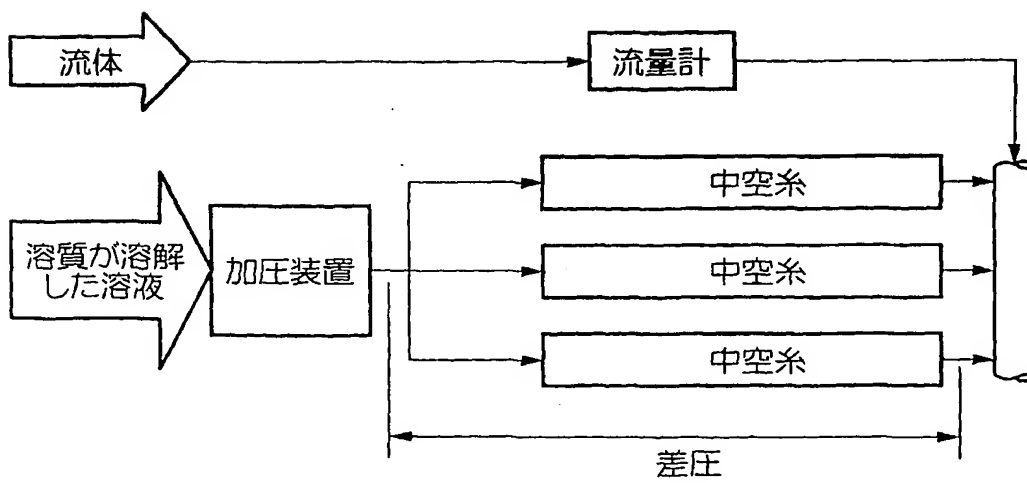


図 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/O15644

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304, B01J4/02, B08B3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304, B01J4/02, B08B3/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2 004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2 004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-70328 A (Ultraclean Technology Research Institute), 16 March, 1999 (16.03.99), & US 6129098 A	1, 3-8 2, 9
Y	JP 11-139804 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 25 May, 1999 (25.05.99), (Family: none)	2, 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 December, 2004 (17.12.04)

Date of mailing of the international search report  
11 January, 2005 (11.01.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> H01L21/304 B01J 4/02 B08B 3/08			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> H01L21/304 B01J 4/02 B08B 3/08			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y	J P 11-70328 A (株式会社ウルトラクリーンテクノロ ジ-開発研究所) 1999.03.16 & US 6129098 A	1, 3-8 2, 9	
Y	J P 11-139804 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1999.05.25 (ファミリーなし)	2, 9	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 17.12.2004		国際調査報告の発送日 11.1.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 中川隆司	3K 8509
		電話番号 03-3581-1101	内線 3331

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**